

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-207126

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月7日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I		
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9/08	3 2 1	
9/09		15/20	1 0 1	
9/08		9/08	3 6 1	
// G 0 3 G 15/20	1 0 1		3 6 5	

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平9-23226	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
(22) 出願日	平成 9 年 (1997) 1 月 22 日	(72) 発明者	富田 正実 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式 会社リコー内
		(72) 発明者	朝比奈 安雄 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式 会社リコー内
		(72) 発明者	伏見 寛之 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式 会社リコー内
		(74) 代理人	弁理士 武井 秀彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用カラートナー

(57) 【要約】

【課題】 フルカラートナーにおいて、定着ローラにオイルを塗布することなく、良好な定着性を示し、光沢性、透明性が高く、高温でオフセットが十分に防止されるフルカラートナーを提供すること。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、着色剤、ワックスからなるカラートナーにおいて、前記結着樹脂のうち、重量平均分子量 (Mw) と、数平均分子量 (Mn) の比 (Mw/Mn) が 15 ~ 30 であり、かつ Mw が 15000 ~ 70000 の範囲である結着樹脂 (A) を 70 重量%以上含有することを特徴とするカラートナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、着色剤、ワックスからなるカラートナーにおいて、前記結着樹脂のうち、重量平均分子量(Mw)と、数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が15～30であり、かつMwが15000～70000の範囲である結着樹脂(A)を70重量%以上含有することを特徴とするカラートナー。

【請求項2】 前記結着樹脂(A)の軟化点が90～120℃であることを特徴とする請求項1に記載のカラートナー。

【請求項3】 前記ワックスのトナー中での平均分散粒径が0.2～3μmであることを特徴とする請求項1に記載のカラートナー。

【請求項4】 前記ワックスがエステル系又はオレフィン系のワックスであることを特徴とする請求項1に記載のカラートナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規カラートナー、特に定着装置にオイルを必要としない優れたカラートナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真方式を用いたハードコピーの技術は、白黒からフルカラーへの展開が急速になされつつあり、フルカラーの市場は特に拡大している。フルカラー電子写真法によるカラー画像形成は一般に3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色のカラートナー又はそれに黒色を加えた4色を用いて全ての色の再現を行なうものである。その一般的な方法は、まず原稿からの光をトナーの色と補色の関係にある色分解光透過フィルターを通して光導電層上に静電潜像を形成する。次いで現像、転写工程を経てトナーは支持体に保持される。次いで前述の工程を順次複数回行ない、レジストレーションを合わせつつ、同一支持体上にトナーは重ね合わせられ、ただ1回のみ定着によって最終のフルカラー画像が得られる。このような、複数回の現像を行ない、定着工程として同一支持体上に色の異なる数種のトナー像の重ね合わせを必要とするカラー電子写真法では、カラートナーが持つべき定着特性は極めて重要な要素である。すなわち、定着したカラートナーは、トナー粒子による乱反射をできる限り抑え、適度の光沢性やつやが必要である。また、トナー層の下層にある異なる色調のトナー層を妨げない透明性を有し、色再現性の広いカラートナーでなければならない。

【0003】一方、カラートナーの定着に用いられる定着器は、表面剥離性の優れた材料を用いたローラを用いるものの、ローラ表面にオイルを塗布したものが殆どである。ところが、離型性を増すための多量のオイル塗布は、転写紙のオイル汚れ、コストアップ、オイルを収納するタンクのスペースが必要になり、定着器が大型化す

る等の問題がある。

【0004】一般に、カラートナーの定着にオイルを塗布する理由は、以下の通りである。すなわち、一般にカラートナーは白黒プリント用の黒トナーに対して、定着加熱時に、より熱溶解性を増し、低粘度化して、光沢や透明性を得る必要がある。しかし、このような樹脂を用いたトナーは、熱溶解時の分子間凝集力が低下しやすくなるため、定着ローラを通過時に熱ローラのトナーの付着性が増して、高温オフセット現象が発生する。したがって、この高温オフセットを防止するために定着ローラにオイルを塗布して、定着ローラへのトナーの付着性を低減することが一般的である。また、定着ローラへオイルを塗布しない、いわゆるオイルレストナーが試みられており、一般的にワックスをトナー中に分散させることが提案されている。しかし、カラートナーの場合、前述のように低粘度化したトナーからワックスが十分に染み出す必要があり、オフセットを防止することが困難である。また、白黒プリント用の黒トナーのように、高粘性のトナーの場合には、トナーの熱溶解時の分子間凝集力が高いため、ワックスが少量染み出すことでオフセットが防止できるが、十分なトナーの溶解は行なわれておらず、光沢や透明性が不十分である。以上のような理由から、オイルを用いない定着装置に使用可能で、耐オフセット性、十分な光沢性、透明性を有するカラートナーは得られていないのが現状である。

【0005】特公平8-12475号公報には、エーテル化ジフェノール成分、炭化水素基置換された2価のカルボン酸又はその誘導体、3価以上のポリカルボン酸又は/及びポリオール類、又はその誘導体成分から成り、見掛け粘度、DSC吸熱ピークを限定したポリエステル樹脂を用いたカラートナーが記載されており、特開昭51-144625号公報には、軟化点80～150℃のポリエステル樹脂と、分子量500～2000の固形シリコンワニスの樹脂混合物に、一定の顔料を加えたマゼンタトナーが開示されており、特開平5-158281号公報には、結着樹脂の分散液の量7～30%のトナーが記載されているが、結着樹脂は、弱い架橋した樹脂を使用したものであって、オイルレスで耐オフセット性は不十分である。

【0006】特開平5-158282号公報には、イソフタル酸、テレフタル酸及びその誘導体より選ばれた2価の芳香族系酸成分(a)、トリメリット酸及びその誘導体より選ばれた3価の芳香族系酸成分(b)、ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸及びその無水物より選ばれた2価の酸成分(c)、プロポキシ化又は/及びエトキシ化したエーテル化ジフェノール(d)から生成され水酸基価が10～20、Mw:13000～20000、Mn:5000～8000、Mw/Mn=2～3、5のポリエステル樹脂を含有するカラートナー及びカラー画像形成方法が開示されているが、この技術は、オイ

ルレスで耐オフセット性が不十分であり、特開平7-219274号公報には、ポリオレフィンワックスと顔料の含水ペーストを顔料分散用樹脂溶液中に混入後加熱処理された顔料分散樹脂を含有し、結着樹脂と顔料分散用樹脂のSP値の差が、1.5~0.5とするカラートナーが開示されており、特開平7-311479号公報には、特開平7-219274号公報のトナーを用いる定着ローラが、表面層にフッ素樹脂で被覆された弾性層を用いるものが開示されている。しかしながら、これら技術におけるカラートナーはポリオレフィンワックスの結着樹脂中への高分散化を狙っているものであるが、オイルレス性を付与するために、ポリオレフィンワックスの効果のみを期待するのでは十分でない。

【0007】特願平7-333903号公報には、Mnが2500~3500、Mwが5万~30万のTHF（テトラヒドロフラン）不溶分を含有しないポリエステル樹脂含有トナーが開示されているが、この技術は微量のオイル塗布を必要としており、オイルレス化は不十分であり、特開平7-333904号公報には、ワックス及びTHF不溶分15~40%で、多価アルコール成分を限定したポリエステル樹脂を用い、結着樹脂とワックスの屈折率の差を限定下トナーに記載されているが、このトナーは、THF不溶分が多く、高い光沢を得ることが困難である。

【0008】特開平8-50367号公報には、ワックス含有トナーにおいて、ワックスの分子量が350~850と900~4000の各々範囲に極大値を有し、Mw:350~4000、Mn:200~4000のエステルワックス含有トナーが記載されており、特開平8-50368号公報には、トータルの炭素数が同一のエステル化合物が50~95重量%エステルワックスに含有したワックス含有トナーが記載されているが、ワックスの特性を限定するだけでは十分なオイルレス性は得られない。

【0009】また、特開平3-39971号公報には、トルエン不溶分を含まず、分子量500~2000と、1万~10万の範囲にピークを有し、Mw:1万~8万、Mn:1500~8000で、Mw/Mn>3の樹脂含有カラートナーが開示されており、特開平4-57062号公報には、フローテスター溶融粘度10⁵ポアズの軟化温度が90~120℃でMwが1.5×10⁴~5×10⁴、Mnが2×10³~1×10⁴で、Mw/Mn=5~15の樹脂含有カラートナーが開示されているが、これらのトナーによるオイルレス化は未だ十分でない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来技術における問題点を改善し、フルカラートナーにおいて、定着ローラにオイルを塗布することなく、良好な定着性を示し、光沢性、透明性が高く、高温でオフセットが十分に防止されるフルカラートナーを提供するこ

とにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記のような課題は、

- (1)「少なくとも結着樹脂、着色剤、ワックスからなるカラートナーにおいて、前記結着樹脂のうち、重量平均分子量(Mw)と、数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が15~30であり、かつMwが15000~70000の範囲である結着樹脂(A)を70重量%以上含有することを特徴とするカラートナー。」、(2)「前記結着樹脂(A)の軟化点が90~120℃であることを特徴とする前記(1)項に記載のカラートナー。」、(3)「前記ワックスのトナー中での平均分散粒径が0.2~3μmであることを特徴とする前記(1)項に記載のカラートナー。」および(4)「前記ワックスがエステル系又はオレフィン系のワックスであることを特徴とする前記(1)項に記載のカラートナー」によって、達成される。

【0012】

- 【発明の実施の形態】電子写真方式における、カラー画像を得るための加熱定着ローラを用いた加圧定着方式において、本発明者らが検討の結果、本発明の構成から成るカラートナーを用いることにより、定着ローラにオイルの塗布を行なわなくても十分な耐オフセット性を得ることが可能となった。以下、本発明の内容を詳細かつ具体的に説明する。すなわち、結着樹脂、着色剤、ワックスからなるカラートナーにおいて、結着樹脂のうち、重量平均分子量(Mw)と、数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が15~30で、且つMwが15000~70000の結着樹脂(A)を70重量%以上含有することで、定着時にトナーが低粘度化し、十分な溶解が起こるために光沢や透明性を得ることが可能となり、更に分子間の凝集力の低下が発生しにくく、オフセットが発生しにくくなる。

- 【0013】Mw/Mnが15よりも小さい場合には、オフセットが発生しやすくなる場合があり、30よりも大きい場合には、光沢や透明性が不十分となる場合がある。また、Mwが15000未満の場合には、十分な耐オフセット性を得ることが困難となる場合があり、70000よりも大きな場合には、光沢や透明性が不十分となる場合がある。また、特に結着樹脂(A)の軟化点は、90~120℃であることが好ましく、90℃未満の場合には、オフセットが発生しやすくなり、更にトナーの保存時にブロッキングが発生しやすくなる。逆に120℃よりも高い場合には光沢や透明性が不十分となる場合がある。

【0014】なお、結着樹脂の分子量測定は以下の通りに行なった。

〔GPCによる分子量測定〕40℃の恒温槽中でカラムを安定させ、溶離液としてTHFを1ml/minの流速で流し、試料濃度0.05~0.5重量%に調整した

試料のTHF溶液を200 μ l注入して測定を行なう。試料の分子量はあらかじめ作成した検量線に基づき、リテンションタイムから決定した分子量分布より算出した。このときの検量線は数種類の単分散ポリスチレンを標準試料として作成したものである。

分析カラム:Excel pak SEC-G14/G16/G18 (横河アナリティカルシステムズ(株)製)

【0015】なお、結着樹脂の軟化点は次のようにして測定した。即ち、高架式フローテスター(CFT-500)(島津製作所製)を用い、ダイスの細孔の径1mm、加圧20kg/cm²、昇温速度6℃/minの条件で1cm³の試料を溶融流出させたときの流出開始点から流出終了点の高さの1/2に相当する温度を軟化点とする。また、特に本カラートナーに用いられるワックスは、トナー中での平均分散粒径が0.2~3 μ mのものを使用することで、定着時にワックスがトナー表面にしみ出して定着ローラにオイルを塗布しない状態においても十分な耐オフセット性を有する。また、ワックスのトナー中での平均分散粒径が0.2 μ mよりも小さい場合には、定着時に十分なワックスのしみ出し効果が弱く、十分な耐オフセット性が得られない場合があり、逆に3 μ mよりも大きい場合には、トナーの流動性の低下や、トナー表面からの脱離によるキャリア表面への汚染によって帯電特性を悪化させる場合がある。ワックスのトナー中での平均分散粒径は、透過型電子顕微鏡により確認することができ、本発明におけるこの定義は、倍率10万倍での拡大写真によりランダムに選択したワックス部分100点を平均したものである。また、ワックスの融点は、特に65~90℃であることが好ましい。この範囲よりも低い場合は、トナーの保存時にブロッキング

グが発生しやすくなり、オフセットが発生しやすくなる場合があり、逆に高い場合は、定着ローラの温度が低い領域でオフセットが発生しやすくなる場合がある。

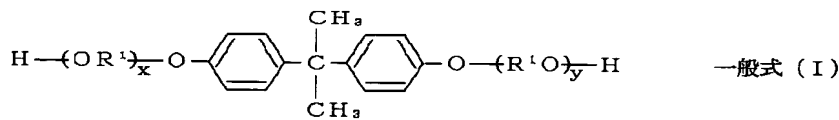
【0016】また、ワックスの融点は以下のように測定した。理学電機製の融点測定器(Rigaku THERMOFLEX TG8110型)により昇温速度10℃/minの条件にて測定し、吸熱曲線の主体極大ピークを融点とする。また、本発明において、用いるワックスを、エステル系又はオレフィン系のワックスとすることで、特に耐オフセット性が向上することが明らかになった。これらのワックスは、結着樹脂と非相溶として均一に分散されることから、トナーの定着時に耐オフセット性を示し、特にポリエステル樹脂やポリオール樹脂を結着樹脂として用いた場合にその効果が高い。なお、ここでエステル系ワックスとしては、エステル結合を有するワックスを意味し、キャンデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス等の天然ワックス及びモンタンワックス等が挙げられ、オレフィン系のワックスとしては、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等が挙げられる。

【0017】次に本発明のカラートナーに用いられる材料の具体的内容を説明する。本発明に用いられる結着樹脂(A)の組成は、特にポリエステル樹脂、ポリオール樹脂のうち、いずれかの樹脂であることが、光沢、透明性、耐オフセット性に特に優れている。ポリエステル樹脂として、各種のタイプのものが使用できるが、本発明に用いられるものとして以下のものが特に好ましい。

イ、下記的一般式(I)

【0018】

【化1】



(式中、R¹は炭素数2~4のアルキレン基であり、x、yは正の整数であり、その和の平均値は2~16である。)で示されるジオール成分と、 α , β 2価以上の多価カルボン酸、その無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる成分を縮合重合して得られるポリエステル樹脂である。

【0019】 α , β の具体的な例としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸及びそれらの無水物、及びそれらの低級アルキルエステル、トリメリット酸若しくはその無水物を含有する酸、 n -ドデセニルこはく酸、 n -ドデシルこはく酸、 n -ブチルこはく酸、イソドデセニルこはく酸、イソオクチルこはく酸等のこはく酸誘導体が挙げられる。これらのこはく酸誘導体を導入することによりトナーとしての低温時の定着性が十分となり、更に光沢性も向上する。

【0020】また、前記一般式(I)で示されるジオールの例としては、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエステル(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(16)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等が挙げられる。なお、ジオール成分に下記のような2官能以上のポリヒドロキシ化合物を、約5モル%以下使用することもできる。エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、水素添加ビスフェノールA、ソルビトール、又はそれらのエーテル化ポリヒドロキシ化合物等。上記ポリエステル樹脂は、通常ポリオール成分と多価カルボン酸成分とを不

活性ガス雰囲気中で180～250℃の温度で縮重合することによって製造することができる。

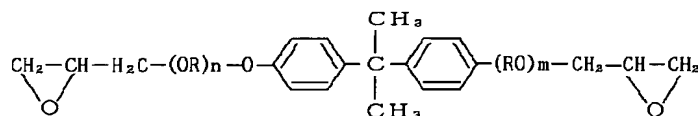
【0021】また、ポリオール樹脂としては、各種のタイプのものが使用できるが、本発明においては、特にポリオール樹脂として、■エポキシ樹脂と、■2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物若しくはそのグリシジルエーテルと、■エポキシ基と反応する活性水素を分子中に1個有する化合物と、■エポキシ樹脂基と反応する活性水素を分子中に2個以上有する化合物を反応してなるポリオールを用いることが好ましい。更にまた、■のエポキシ樹脂は、数平均分子量の相異なる少なくとも2種以上のビスフェノールA型エポキシ樹脂であることが特に好ましい。この場合のポリオール樹脂は、良好な光沢、透明性を付与し、耐オフセット性に効果がある。本発明に用いられるエポキシ樹脂は、好ましくはビスフ

エノールAやビスフェノールF等のビスフェノールとエピクロロヒドリンを結合して得られたものである。

【0022】本発明で用いられる■の化合物としての、2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物としては、以下のものが例示される。即ち、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド及びこれらの混合物とビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールとの反応生成物が挙げられる。得られた付加物をエピクロロヒドリンやβ-メチルエピクロロヒドリンでグリシジル化して用いてもよい。特に下記一般式(II)で表わされるビスフェノールAのアルキルオキサイド付加物のジグリシジルエーテルが好ましい。

【0023】

【化2】



一般式 (II)

(式中、Rは-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-又は-CH₂-CH₂-CH₂-基であり、またn、mは繰返し単位の数であり、各々1以上であって、n+m=2～6である。)

また、2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物若しくはグリシジルエーテルが、ポリオール樹脂に対して10～40wt%含まれていることが好ましい。ここで量が少ないと、カールが増すなどの不具合が生じ、また、n+mが7以上であったり、量が多すぎると、光沢が出すぎたり、更には保存性の悪化の可能性がある。

【0024】本発明で用いられる■のエポキシ基と反応する活性水素を分子中に1個有する化合物としては、1価フェノール類、2級アミン類、カルボン酸類がある。1価フェノール類としては、以下のものが例示される。即ち、フェノール、クレゾール、イソプロピルフェノール、アミノフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、キシレノール、p-クミルフェノール等が挙げられる。2級アミン類としては、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、N-メチル(エチル)ピペラジン、ピペリジンなどが挙げられる。また、カルボン酸類としては、プロピオン酸、カブロン酸などが挙げられる。

【0025】本発明における前記■のエポキシ基と反応する活性水素を分子中に1個有する化合物は、また前記2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物を、ジハライドやジイソシアネート、ジアミン、ジオチール、多価フェノール、ジカルボン酸と反応させることにより得ることができる。このうち、2価のフェノールを反応させるのが反応安定性の点で最も好ましい。また、ゲル化

しない範囲で多価フェノール類或多価カルボン酸類を、2価フェノールと併用するのも好ましい。ここで、多価フェノール類、多価カルボン酸類の量は、全量に対し15%以下、好ましくは10%以下である。

【0026】本発明で用いられるエポキシ基と反応する活性水素を分子中に2個以上有する化合物としては、2価フェノール類、多価フェノール類、多価カルボン酸類が挙げられる。2価フェノールとしては、ビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノール類が挙げられる。また、多価フェノール類としては、オルソクレゾールノボラック類、フェノールノボラック類、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1-[α-メチル-α-(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンが例示される。多価カルボン酸類としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメット酸、無水トリメリット酸が例示される。

【0027】また、これらのポリエステル樹脂やポリオール樹脂は、高い架橋密度を持たせると、透明性や光沢度が得られにくくなり、好ましくは非架橋若しくは弱い架橋(THF不溶分5%以下)とすることが好ましい。

【0028】まず、結着樹脂としては、本発明の特性からなる結着樹脂(A)及び(A)に加えて、必要に応じて以下の樹脂を使用することもできる。ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合

体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチルブチラル、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂等。

【0029】次に、着色剤としては、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック色のトナーを得ることが可能な染料が使用できる。例えば、カーボンブラック、ランプブラック、群青、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン6G、レーキ、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、等の染料など、従来公知のいかなる染料をも単独或いは混合して使用し得る。これらの着色剤の使用量は結着樹脂に対して、通常1~30重量%、好ましくは3~20重量%である。

【0030】また、トナーに帯電を付与する目的で帯電制御剤を用い、安定した帯電量を得ることが好ましい。この場合の帯電制御剤としては、カラートナーの色調を損なうことのない透明色から白色の物質を添加し、負極性若しくは正極性にトナーを安定化付与することが好ましい。具体的には、正極性のものとして、四級アンモニウム塩、イミダゾール金属錯体や塩類等が用いられ、負極性のものとして、サリチル酸金属錯体や塩類、有機ホウ素塩類、カリックスアレン系化合物等が用いられる。また、本発明のトナーの粒径は、体積平均粒径で3~10 μ m程度が好ましく、これよりも小粒径の場合には現像時に地汚れの原因となったり、流動性を悪化させトナ

ーの補給やクリーニング性を阻害する場合がある。また、これよりも大粒径の場合には、画像中のチリや、解像性の悪化等が問題となる場合がある。また、外添剤として、トナーの流動性を向上させる目的で疎水性シリカや酸化チタン、アルミナ等を添加することが可能である。なお、必要に応じて、脂肪酸金属塩（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム等）や、ポリフッ化ビニリデン等を添加してもよい。

【0031】

10 【実施例】以下に、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、特性測定は以下のとおりに行なった。

（1）オフセット未発生温度範囲

リコー製カラー複写機プリテール550を用いて、複写紙（リコー製タイプ6000-70W）に、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの単色及び中間色としてレッド、ブルー、グリーンからなるベタ画像を、単色で1.0 \pm 0.1（mg/cm²）のトナーが現像されるように調整を行ない、定着ローラの温度が可変となるように調整を行なってオフセットの発生しない温度を測定した。なお、定着ローラにはオイルを塗布しない条件で評価を行なった。

■光沢度

上記単色画像サンプルにおいて、定着ローラ表面温度が160℃の時のサンプルの光沢度を、日本電色工業株式会社製のグロスメーターにより入射角60°により計測した。この光沢は、値の高い程光沢感が出る。フルカラーのコピー画像としては適度な光沢が好まれ、10~30%程度が好ましい。

30 ■ヘイズ度

上記単色画像サンプルを転写紙としてリコー製タイプPPC-DXを用い、定着ローラ表面温度が160℃の時のサンプルのヘイズ度をスガ試験機株式会社製の直読ヘイズコンピュータHGM-2DP型により測定した。このヘイズ度は、曇り度とも言われ、トナーの透明性を示す尺度として測定され、値の低い程透明性が高く、OHP紙を用いた場合の発色性が良好なものとなる。また、良好な発色性を示すヘイズ度の値は、30%以下が好ましい。

40 【0032】実施例1

結着樹脂A

80重量部

（ポリエステル樹脂：ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、

テレフタル酸、フマル酸から合成されるポリエステル樹脂

Mw：19000、Mn：1200、Mw/Mn：15.8、軟化点88℃）

結着樹脂

20重量部

（ポリエステル樹脂：ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、

テレフタル酸、コハク酸誘導体、無水トリメリット酸から合成される

ポリエステル樹脂

Mw：52000、Mn：7200、Mw/Mn：7.2、軟化点116℃）

ワックス 4重量部
(マイクロワックス：融点80℃)

【0033】

着色剤
 <イエロートナー用>
 ジスアゾ系イエロー顔料 (C. I. Pigment Yellow 17) 5重量部
 <マゼンタトナー用>
 キナクリドン系マゼンタ顔料 (C. I. Pigment Red 122) 4重量部
 <シアントナー用>
 銅フタロシアニンブルー顔料 (C. I. Pigment Blue 15) 2重量部
 <ブラックトナー用>
 カーボンブラック 6重量部
 帯電制御剤
 (サリチル酸誘導体亜鉛塩) 2重量部

【0034】上記の材料を各色毎にブレンダーで充分混合したのち、100～110℃に加熱した2本ロールによって熔融混練した。混練物を自然放冷後、カッターミルで粗粉碎し、ジェット気流を用いた微粉碎機で粉碎後、風力分級装置を用いて各色の母体着色粒子を得た。なお、各色母体着色粒子の体積平均粒径は、以下の通りであった。(体積平均粒径は、コールターエレクトロニクス社製のコールターカウンターモデルTA-IIにより計測した。)

イエロー：7.6 μm
 マゼンタ：7.4 μm
 シアン：7.7 μm
 ブラック：7.3 μm

【0035】更に、母体着色粒子100重量部に対し

結着樹脂A 80重量部
 (ポリエステル樹脂：ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物、テレフタル酸、コハク酸誘導体から合成されるポリエステル樹脂
 Mw：53000、Mn：3300、Mw/Mn：16.1、軟化点113℃)

結着樹脂 20重量部
 (ポリエステル樹脂：ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物及びエチレンオキシド付加物、テレフタル酸、コハク酸誘導体、無水トリメリット酸から合成されるポリエステル樹脂
 Mw：12000、Mn：5800、Mw/Mn：2.1、軟化点123℃)

ワックス 5重量部
 (パラフィンワックス：融点71℃)

着色剤及び帯電制御剤は、実施例1と同じである。上記の材料を、実施例1と同様に処理を行ない、以下の体積平均粒径のトナーを得た。

イエロー：8.0 μm
 マゼンタ：8.1 μm
 シアン：7.8 μm

結着樹脂A 100重量部
 (ポリオール樹脂：低分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂、高分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エチレンオキシド付加体のグリシジル化物、ビスフェノールF、

15 て、疎水性シリカ0.5重量部をヘンシェルミキサーにて混合を行ない、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック各色のトナーを得た。本トナーを、平均粒径50 μmのフェライト粒子にシリコン樹脂を表面コートしたキャリア100重量部に対し、各々5重量部の割合で、ターブラミキサーにて混合して、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色現像剤を得た。得られた現像剤をリコー社製プリテール550にセットし、定着装置にはオイルをセットしない状態で、画像を出した。その結果、鮮明なフルカラー画像が得られ、定着性、光沢共に
 20 良好で、オフセット余裕度が高く、更にOHP紙を用いた発色性も良好なものであった。実施例の要約を表1に示す。

【0036】実施例2

80重量部

20重量部

5重量部

ブラック：7.9 μm

更に、実施例1と同様に処理を行ない、各色トナー、更に現像剤を得た。次に、得られた現像剤を用いて実施例1と同様の評価を行なった。評価の結果を表1に示す。

45 【0037】実施例3

p-ークミルフェノールより合成されたポリオール樹脂

Mw: 65000、Mn: 4200、Mw/Mn: 15.5、軟化点118℃

)

ワックス

6重量部

(エステル系ワックス: 融点83℃)

着色剤及び帯電制御剤は、実施例1と同じである。上記の材料を、実施例1と同様に処理を行ない、以下の体積平均粒径のトナーを得た。

イエロー: 8.4 μm

マゼンタ: 8.2 μm

シアン: 7.9 μm

ブラック: 8.3 μm

更に、実施例1と同様に処理を行ない、各色トナー、更に現像剤を得た。次に、得られた現像剤を用いて実施例1と同様の評価を行なった。評価の結果を表1に示す。

10 【0038】実施例4

結着樹脂A

100重量部

(ポリオール樹脂: 実施例3に用いたものと同組成

Mw: 58000、Mn: 3300、Mw/Mn: 17.6、軟化点114℃

)

ワックス

5重量部

(エステル系ワックス: 融点83℃)

着色剤及び帯電制御剤は、実施例1と同じである。上記の材料を、実施例1と同様に処理を行ない、以下の体積平均粒径のトナーを得た。

イエロー: 7.2 μm

マゼンタ: 7.3 μm

シアン: 7.1 μm

ブラック: 7.0 μm

更に、実施例1と同様に処理を行ない、各色トナー、更に現像剤を得た。次に、得られた現像剤を用いて実施例1と同様の評価を行なった。評価の結果を表1に示す。

20 【0039】実施例5

結着樹脂A

80重量部

(ポリエステル樹脂: 実施例3に用いたものと同組成のもの

Mw: 66000、Mn: 3000、Mw/Mn: 22、軟化点117℃)

結着樹脂

20重量部

(ポリエステル樹脂: ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物及びエチレンオキシド付加物、テレフタル酸、フマル酸、無水トリメリット酸から合成されるポリエステル樹脂

Mw: 14000、Mn: 5100、Mw/Mn: 2.7、軟化点94℃)

ワックス

5重量部

(ポリエチレンワックス: 融点80℃)

着色剤及び帯電制御剤は、実施例1と同じである。上記の材料を、実施例1と同様に処理を行ない、以下の体積平均粒径のトナーを得た。

イエロー: 7.5 μm

マゼンタ: 7.5 μm

シアン: 7.4 μm

ブラック: 7.6 μm

更に、実施例1と同様に処理を行ない、各色トナー、更に現像剤を得た。次に、得られた現像剤を用いて実施例1と同様の評価を行なった。評価の結果を表1に示す。

35 【0040】比較例1

結着樹脂A

100重量部

(ポリオール樹脂: 実施例3に用いたものと同組成のもの

Mw: 22000、Mn: 3600、Mw/Mn: 6.1、軟化点100℃)

ワックス

5重量部

(パラフィンワックス: 融点70℃)

着色剤及び帯電制御剤は、実施例1と同じである。上記の材料を、実施例1と同様に処理を行ない、以下の体積平均粒径のトナーを得た。

イエロー: 7.1 μm

マゼンタ: 7.3 μm

シアン: 7.4 μm

ブラック: 7.0 μm

更に、実施例1と同様に処理を行ない、各色トナー、更に現像剤を得た。次に、得られた現像剤を用いて実施例1と同様の評価を行なった。評価の結果を表1に示す。

45 【0041】比較例2

結着樹脂A

100重量部

(ポリエステル樹脂：ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物
及びエチレンオキシド付加物、テレフタル酸、コハク酸誘導体、
無水トリメリット酸から合成されるポリエステル樹脂

Mw：94000、Mn：5800、Mw/Mn：16.2、軟化点123℃
)

ワックス

5重量部

(ポリプロピレンワックス：融点130℃)

着色剤及び帯電制御剤は、実施例1と同じである。上記
の材料を、実施例1と同様に処理を行ない、以下の体積
平均粒径のトナーを得た。

イエロー：6.7 μm マゼンタ：6.5 μm シアン：6.4 μm ブラック：6.8 μm

10 更に、実施例1と同様に処理を行ない、各色トナー、更
に現像剤を得た。次に、得られた現像剤を用いて実施例
1と同様の評価を行なった。評価の結果を表1に示す。

【0042】

【表1】

エポキシ樹脂の組成 (結着樹脂及び硬化成分)																													
結着樹脂 (A)										その他の結着樹脂										WAX					品質評価結果				
組成		Mw	Mn	Mw/Mn	軟化点 (°C)	低加量 (重量%)	組成	Mw	Mn	Mw/Mn	軟化点 (°C)	低加量 (重量%)	組成	融点 (°C)	平均分子量 (数値)	添加量 (重量%)	添加量 (重量%)	添加量 (重量%)	添加量 (重量%)	添加量 (重量%)	添加量 (重量%)	添加量 (重量%)	添加量 (重量%)	添加量 (重量%)	添加量 (重量%)	添加量 (重量%)			
実施例 1	エポキシ樹脂	19000	1200	15.9	88	80	エポキシ樹脂	52000	7200	7.2	116	20	エポキシ樹脂	80	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0			
実施例 2	エポキシ樹脂	51000	3300	16.1	113	80	エポキシ樹脂	12000	5800	2.1	123.0	20	エポキシ樹脂	71	3.5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
実施例 3	エポキシ樹脂	65000	4200	15.5	118	100		-	-	-			83	1.0	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6				
実施例 4	エポキシ樹脂	58000	3300	17.6	114	100		-	-	-			83	1.5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5				
実施例 5	エポキシ樹脂	66000	3000	22.0	117	80	エポキシ樹脂	14000	5100	2.7	94	20	エポキシ樹脂	80	2.5	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8				
比較例 1	エポキシ樹脂	23000	3600	6.1	96	100		-	-	-			70	4.0	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5				
比較例 2	エポキシ樹脂	94000	5800	16.2	123	100		-	-	-			130	3.0	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5				

【0043】

【発明の効果】以上、詳細かつ具体的な説明から明らかに、本発明のカールトナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤、ワックスからなるカールトナーにおいて、結着樹脂のうち、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) の比 (Mw/Mn) が15~30であり、且つMwが15000~70000の範囲である結着樹脂 (A) を70重量%以上含有するものとしたことから、定着ローラにオイルを塗布することなしに、a. 良好な定着性を示し、b. 光沢性、透明性が高く、c. 高温オフセットが十分に防止されるものとなるという優れたもの

40 である。そして、前記結着樹脂 (A) の軟化点が90~120℃であることにより、更に結着樹脂 (A) の軟化点が90~120℃であることにより、更に良好な定着性、高い光沢性、透明性、また、高温オフセットが防止され、前記ワックスのトナー中での平均分散粒径が0.2~3μmであることにより、更にワックスのトナー中での平均分散粒径が0.2~3μmであることにより、十分な耐オフセット性が得られる。さらに、前記ワックスがエステル系又はオレフィン系のワックスであることにより、更にワックスがエステル系又はオレフィン系のワックスであることにより、更に十分な耐オフセット性

が得られるという極めて優れた効果を発揮する。

フロントページの続き

(72) 発明者 加藤 光輝
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内

(72) 発明者 鈴木 智美
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内